



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :  <b>C11D 3/12</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 96/23051</b>
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00073		(43) Date de publication internationale: 1er août 1996 (01.08.96)	
(22) Date de dépôt international: 17 janvier 1996 (17.01.96)			
(30) Données relatives à la priorité: 95/00821 25 janvier 1995 (25.01.95) FR			
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CHOPIN, Thierry [FR/FR]; 6, rue Diderot, F-95320 Saint-Leu-la-Forêt (FR). CUIF, Jean-Pierre [FR/FR]; 19, rue Comines, F-75003 Paris (FR).		Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).			

(54) Title: DETERGENT COMPOSITION CONTAINING BACTERICIDALLY AND PHOTOOXIDATIVELY ACTIVE TITANIUM DIOXIDE

(54) Titre: COMPOSITION DETERGENTE CONTENANT DU DIOXYDE DE TITANE A FONCTION BACTERICIDE ET PHOTO-OXYDANTE

(57) Abstract

A detergent composition containing titanium dioxide in the form of elementary particles having a size of less than 100 nm and a specific surface area greater than 150 m<sup>2</sup>/g, and the use of said titanium dioxide as a bactericidal and photooxidative agent in a detergent composition.

(57) Abrégé

L'invention concerne une composition détergente contenant du dioxyde de titane sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm et de surface spécifique supérieure à 150 m<sup>2</sup>/g. Elle concerne également l'utilisation dudit dioxyde de titane comme agent bactéricide et photo-oxydant dans une composition détergente.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

## COMPOSITION DETERGENTE CONTENANT DU DIOXYDE DE TITANE A FONCTION BACTERICIDE ET PHOTO-OXYDANTE

5 L'invention concerne une composition détergente contenant du dioxyde de titane sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm et de surface spécifique supérieure à 150 m<sup>2</sup>/g.

Elle concerne également l'utilisation dudit dioxyde de titane comme agent bactéricide et photo-oxydant dans une composition détergente.

10 Dans tout type de détergence, que ce soit pour le lavage du linge ou celui de surfaces industrielles telles que carrelages, vitres..., il est essentiel de pouvoir détruire les micro-organismes comme les bactéries, algues, champignons microscopiques, résidus de cellules animales ou végétales ..., qui peuvent causer des risques pour la santé humaine.

15 Dans des domaines d'application autres que la détergence, un certain nombre de techniques sont connues pour éliminer ces micro-organismes, telles que l'irradiation sous rayonnement Gamma ou UV, la congélation, la stérilisation par chauffage.... Cependant, ces techniques sont difficilement applicables en détergence et on privilégie en général les agents chimiques bactéricides et en 20 particulier les agents oxydants comme l'eau oxygénée ou l'eau de Javel. Ces produits chimiques peuvent cependant présenter des inconvénients comme, par exemple, ceux d'abimer le linge ou de difficilement s'éliminer des eaux usées (chlore).

25 Le but de la présente invention est de proposer un moyen autre que les agents chimiques pour éliminer les micro-organismes en détergence.

Dans ce but, l'invention concerne une composition détergente comprenant du dioxyde de titane, ainsi que l'utilisation de dioxyde de titane comme agent bactéricide et photo-oxydant dans une composition détergente.

30 L'invention concerne tout d'abord une composition détergente caractérisée en ce qu'elle contient du dioxyde de titane sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 70 nm, tout particulièrement de l'ordre de 20 à 60 nm et de surface spécifique supérieure à 150 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure à 200 m<sup>2</sup>/g, tout particulièrement de l'ordre 35 de 200 à 300 m<sup>2</sup>/g.

Le dioxyde de titane a une action photocatalytique en milieu aqueux et en présence de rayons UV, avec libération d'espèces oxydantes, qui peuvent avoir un effet bactéricide ou de dégradation des salissures. Le dioxyde de titane est

également un activateur de blanchiment, en particulier un activateur de la décomposition de l'eau oxygénée avec libération d'espèces plus oxydantes.

5 La surface spécifique décrite précédemment est une surface BET. On entend par surface BET, la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the american Society", 60, 309 (1938).

10 La taille des particules élémentaires de dioxyde de titane selon l'invention est mesurée par microscopie électronique par transmission (MET).

La nature des particules élémentaires de dioxyde de titane est préférentiellement l'anatase.

15 Lesdites particules élémentaires de dioxyde de titane peuvent être présentes, au sein de la composition détergente aussi bien sous forme d'agrégats que de particules individualisées, comme en dispersion colloïdale, selon la nature physique de la composition détergente.

20 Ainsi, par exemple, si la composition détergente est une poudre, les particules élémentaires de dioxyde de titane seront généralement présentes sous forme d'agrégats. Elles peuvent aussi être déposées à la surface d'une substance inorganique inerte vis-à-vis du dioxyde de titane telle que du carbonate de métal alcalin.

25 Si la composition détergente est liquide, les particules élémentaires de dioxyde de titane peuvent être parfaitement individualisées et bien séparées les unes des autres. Ainsi, lesdites particules élémentaires de dioxyde de titane peuvent se présenter sous forme d'une dispersion colloïdale.

30 Par dispersion colloïdale, on entend ici et pour toute la description tout système constitué de fines particules de dimension colloïdale à base d'oxyde et/ou d'oxyde hydraté (hydroxyde) de titane, en suspension dans une phase liquide notamment aqueuse. Le titane peut se trouver soit totalement sous forme de colloïdes, soit simultanément sous forme d'ions et de colloïdes, sans toutefois que la proportion représentée par la forme ionique n'excède 10% environ du total du titane dans la dispersion colloïdale. Selon l'invention, on met de préférence en œuvre des dispersions colloïdales dans lesquelles le titane est totalement sous forme colloïdale.

35 Cette dispersion colloïdale présente en général un taux d'extrait sec compris entre 5 et 30%, de préférence compris entre 10 et 20% en poids.

Les particules élémentaires de dioxyde de titane selon l'invention, soit sous forme d'agrégats, soit sous forme de particules individualisées, peuvent être obtenues par tout moyen connu de l'homme du métier.

Ainsi, elles peuvent être obtenues par hydrolyse d'un composé du titane, 5 puis récupération du solide formé au cours de cette hydrolyse.

Le composé du titane hydrolysé peut être choisi parmi les halogénures, les oxyhalogénures, les nitrates, les alcoxydes ou les sulfates de titane.

L'opération d'hydrolyse peut être réalisée par chauffage de la solution de composé du titane. Elle peut, dans certains cas, être réalisée en présence de 10 germes de dioxyde de titane ou en présence de composés spécifiques permettant d'obtenir du dioxyde de titane de pureté plus élevée, comme ceux décrits dans EP-A-0 351 270.

Une fois l'hydrolyse réalisée, le dioxyde de titane précipité est séparé des 15 eaux mères, puis séché, la poudre de dioxyde de titane obtenue peut être utilisée directement ou être redispersée dans un milieu liquide de manière à obtenir une dispersion colloïdale de dioxyde de titane.

Il est aussi possible, après la récupération du solide obtenu à la suite de l'opération d'hydrolyse, de neutraliser celui-ci et de lui faire subir au moins un lavage avant sa remise en dispersion. Le solide peut être récupéré, par exemple 20 par centrifugation de la solution obtenue après hydrolyse. Il est ensuite neutralisé par une base, par exemple une solution d'ammoniaque, puis lavé par redispersion dans une solution aqueuse basifiée. Après séparation du solide de la phase aqueuse de lavage et éventuellement un ou plusieurs lavages du même type, le produit est remis en dispersion.

25 Dans la composition détergente, le taux de dioxyde de titane, exprimé en sec, peut-être d'au moins 0,1 % environ, de préférence de l'ordre de 0,1 à 5 %, tout particulièrement de l'ordre de 0,4 à 3 % en poids de ladite composition.

30 L'invention concerne également l'utilisation de dioxyde de titane sous forme de particules élémentaires présentant une taille inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 70 nm, tout particulièrement de l'ordre de 20 à 60 nm et une surface spécifique supérieure à 150 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure à 200 m<sup>2</sup>/g, tout particulièrement de l'ordre de 200 à 300 m<sup>2</sup>/g, comme agent bactéricide et photo-oxydant dans une composition détergente.

35 Le dioxyde de titane est capable de détruire la matière organique vivante, il agit alors comme un agent bactéricide. Il détruit également la matière organique morte, c'est un agent photo-oxydant. Ces deux fonctions de l'oxyde de titane

peuvent être dues au processus photocatalytique et/ou au processus d'activation d'agent de blanchiment, décrits ci-dessus.

5 Selon l'invention, on entend par composition détergente aussi bien les formulations lessivielle, notamment pour le lavage ménager ou industriel du linge que les compositions de nettoyage ou d'entretien des surfaces dures exposées à la lumière.

10 Dans le cas des compositions lessivielle pour le lavage du linge, le dioxyde de titane est déposé sur le linge au moment du lavage, dans la machine à laver par exemple. L'effet bactéricide et/ou photo-oxydant intervient ensuite lorsque le linge encore mouillé est sorti de la machine et exposé à la lumière du soleil ou à un éclairage électrique.

15 A côté des particules élémentaires de dioxyde de titane, on peut trouver dans la composition détergente pour le linge divers additifs tels que :

15 - des AGENTS TENSIO-ACTIFS, en quantités correspondant à environ 3-40% en poids par rapport à la composition détergente, agents tensio-actifs tels que

agents tensio-actifs anioniques

20 . les alkylesters sulfonates de formule  $R-CH(SO_3M)-COOR'$ , où R représente un radical alkyle en C<sub>8</sub>-20, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> ;

25 . les alkylsulfates de formule  $ROSO_3M$ , où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> et tout particulièrement en C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 6 motifs, de préférence de 0,5 à 3 motifs OE et/ou OP ;

30 . les alkylamides sulfates de formule  $RCONHR'OSO_3M$  où R représente un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;

35 . les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylbenzènesulfonates en C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylsulfonates primaires

ou secondaires en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés tels que ceux décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou 5 diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates, le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, 10 triéthanolamine...) ;

agents tensio-actifs non-ioniques

. les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les 15 TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;

. les glucosamide, glucamide, glycérolamide ;

. les alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union 20 Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy.

. les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, 25 tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;

. les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;

. les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> diméthylamines, 30 les oxydes d'alkoxy C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> éthyl dihydroxy éthylamines ;

. les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 ;

. les amides d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>

. les acides gras éthoxylés

. les amides gras éthoxylés

. les amines éthoxylées

agents tensio-actifs cationiques

. les halogénures d'alkyldiméthylammonium

agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques

- . les alkyldiméthylbétaïnes, les alkylamidopropyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthylsulfobétaïnes, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines.
- des AGENTS AMELIORANT LES PROPRIETES DES TENSIO-ACTIFS ("builders"), en quantités correspondant à environ 5-50%, de préférence à environ 5-30% en poids pour les formules détergentes liquides, ou à environ 10-80%, de préférence 15-50% en poids pour les formules détergentes en poudres, tels que
  - agents ("builders") inorganiques
    - . les polyphosphates (tripolyphosphates, pyrophosphates, orthophosphates, hexamétaphosphates) de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines
    - . les tetraborates ou les précurseurs de borates
    - . les silicates, en particulier ceux présentant un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de l'ordre de 1,6/1 à 3,2/1 et les silicates lamellaires décrits dans US-A-4 664 839
    - . les carbonates (bicarbonates, sesquicarbonates) alcalins ou alcalino-terreux
    - . les aminosilicates cristallins ou amorphes de métaux alcalins (sodium, potassium) ou d'ammonium, tels que les zéolithes A, P, X ... ; la zéolithe A de taille de particules de l'ordre de 0,1-10 micromètres est préférée
  - agents ("builders") organiques
    - . les polyphosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de méthylène diphosphonates ...)
    - . les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques ou leurs sels hydrosolubles tels que
      - . les ethers polycarboxylates (acide oxydisuccinique et ses sels, tartrate monosuccinic acide et ses sels, tartrate disuccinic acide et ses sels
      - . les ethers hydroxypolycarboxylates
      - . l'acide citrique et ses sels, l'acide mellitique, l'acide succinique et leurs sels
      - . les sels d'acides polyacétiques (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates)
      - . les acides alkyl C5-C20 succiniques et leurs sels ( 2-dodécénylsuccinates, lauryl succinates, )
      - . les esters polyacétals carboxyliques
      - . l'acide polyaspartique, l'acide polyglutamique et leurs sels
    - . les polyimides dérivés de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique
    - . les dérivés polycarboxyméthylés de l'acide glutamique ou d'autres acides aminés

- des AGENTS DE BLANCHIMENT, en quantités d'environ 0,1-20%, de préférence environ 1-10% en poids, éventuellement associés à des ACTIVATEURS DE BLANCHIMENT, en quantités d'environ 0,1-60%, de préférence d'environ 0,5-40% en poids, agents et activateurs tels que

5 agents de blanchiment

. les perborates tels que le perborate de sodium monohydraté ou tétrahydraté

. les composés peroxygénés tels que le carbonate de sodium peroxyhydraté, le pyrophosphate peroxyhydraté, l'urée peroxyhydratée, le peroxyde de sodium, le persulfate de sodium de préférence associés à un 10 activateur de blanchiment générant in situ dans le milieu lessiviel, un peroxyacide carboxylique ; parmi ces activateurs, on peut mentionner, la tetraacetyléthylène diamine, la tetraacétyl méthylène diamine, le tetraacétyl glycoluryl, le p-acétoxybenzène sulfonate de sodium, le pentaacétyl glucose, l'octaacétyl lactose

15 ...

. les acides percarboxyliques et leurs sels (appelés "percarbonates") tels que le monoperoxyphthalate de magnésium hexahydraté, le métachloroperbenzoate de magnésium, l'acide 4-nonylamino-4-oxoperoxybutyrique, l'acide 6-nonylamino-6-oxoperoxycaproïque, l'acide 20 diperoxydodécanedioïque, le nonylamide de l'acide peroxy succinique, l'acide décyldiperoxy succinique.

Ces agents peuvent être associés à au moins un des agents anti-salissures ou anti-redéposition mentionnés ci-après.

Peuvent également être mentionnés des agents de blanchiment non 25 oxygénés, agissant par photoactivation en présence d'oxygène, agents tels que les phtalocyanines d'aluminium et/ou de zinc sulfonées

- des AGENTS ANTI-SALISURES, en quantités de l'ordre de 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids, agents tels que

30 . les dérivés cellulosaques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose

. les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylenes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048)

35 . les alcools polyvinyliques

. les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphthalate et/ou propylène téréphthalate et polyoxyéthylène téréphthalate, avec un rapport molaire (nombre de motifs) éthylène téréphthalate et/ou propylène téréphthalate / (nombre

de motifs) polyoxyéthylène téréphthalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, de préférence de l'ordre de 1/1 à 9/1, les polyoxyéthylène téréphthalates présentant des unités polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 300 à 5000, de préférence de l'ordre de 600 à 5000 (US-A-3 959 230, US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;

- . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéraphthalate et du 1,2 propylène diol, présentant de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4 968 451)
- . les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphthalate et polyoxyéthylène téréphthalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (US-A-4 877 896)
- . les polyesters-polyuréthanes obtenus par réaction d'un polyesters de masse moléculaire en nombre de 300-4000 obtenus à partir d'acide adipique et/ou d'acide téréptalique et/ou d'acide sulfoisophthalique et d'un diol de masse inférieure à 300, sur un prépolymère à groupements isocyanates terminaux obtenus à partir d'un polyoxyéthylène glycol de masse moléculaire de 600-4000 et d'un diisocyanate ((FR-A-2 334 698)

- des AGENTS ANTI-REDEPOSITION, en quantités d'environ 0,01-10% en poids pour une composition détergente en poudre, d'environ 0,01-5% en poids pour une composition détergente liquide, agents tels que

- . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984)
- . la carboxyméthylcellulose
- . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophthalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926)
- . les polyvinylpyrrolidones

- des AGENTS CHELATANTS du fer et du magnésium, en quantités de l'ordre de 0,1-10%, de préférence de l'ordre de 0,1-3% en poids, agents tels que

- . les aminocarboxylates tels que les éthylènediaminetraacétates, hydroxyéthyl éthylènediaminetriacétates, nitrilotriacétates
- . les aminophosphonates tels que les nitrilotris(méthylène phosphonates)
- . les composés aromatiques polyfonctionnels tels que les dihydroxydisulfobenzènes

- des AGENTS DISPERSANTS POLYMERIQUES, en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que

. les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maleique, acide fumrique, acide itaconique, acide aconitique, acide mesaconique, acide citraconique, acide méthylénemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide arylique et d'anhydride maleique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)

. les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000

- des AGENTS DE FLUORESCENCE (BRIGHTENERS), en quantité d'environ 0,05-1,2% en poids, agents tels que

les dérivés de stilbène, pyrazoline, coumarine, acide fumrique, acide cinnamique, , azoles, methinecyanines, thiophènes ... ("The production and application of fluorescent brightening agents" - M. Zahradnik, publié par John Wiley & Sons, New York-1982-)

- des AGENTS SUPPRESSEURS DE MOUSSES, en quantités pouvant aller jusqu'à 5% en poids, agents tels que

. les acides gras monocarboxyliques en C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> ou leurs sels alcalins, d'ammonium ou alcanolamines, les triglycérides d'acides gras

. les hydrocarbures saturés ou insaturés aliphatiques, alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques, tels que les paraffines, les cires

. les N-alkylaminotriazines

. les monostéarylphosphates, les monostéaryl alcool phosphates

. les huiles ou résines polyorganosiloxanes éventuellement combinées avec des particules de silice

- des AGENTS ADOUCISSANTS, en quantités d'environ 0,5-10% en poids, agents tels que les argiles

- des ENZYMES en quantité pouvant aller jusqu'à 5mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3mg d'enzyme active /g de composition détergente, enzymes telles que

. les protéases, amylases, lipases, cellulases, peroxydases (US-A-3 553

35 139, US-A-4 101 457, US-A-4 507 219, US-A-4 261 868)

- d'AUTRES ADDITIFS tels que

. des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, propanediol, éthylène glycol, glycérine)

- . des agents tampons
- . des parfums
- . des pigments.

5 L'utilisation du dioxyde de titane selon l'invention peut aussi se faire dans les compositions détergentes pour l'entretien des surfaces dures exposées à la lumière. Le taux de dioxyde de titane, exprimé en sec, peut-être d'au moins 0,1 % environ, de préférence de l'ordre de 0,1 à 5 %, tout particulièrement de l'ordre de 0,4 à 3 % en poids de ladite composition.

10 Les surfaces spécifiques exposées à la lumière peuvent être des carrelages, des vitres, des carrosseries d'automobiles, des surfaces industrielles,...

15 Dans ce cas, l'effet bactéricide et/ou photo-oxydant intervient dès que la surface exposée à la lumière se trouve en contact avec la composition détergente.

Dans le cas du lavage des vitres, les compositions détergentes peuvent être constituées de (pourcentages en poids) :

- particules de dioxyde de titane selon les taux mentionnés ci-dessus,
- surfactant organique non ionique, zwitterionique ou ampholytique, de préférence un surfactant peu moussant, à raison de 0,5 à 3%,
- solvant organique inerte type isopropanol, méthanol, éthanol, acétone, à raison de 10 à 30%.

La balance est composée d'eau désionisée ou d'un mélange eau/solvant.

25 Dans le cas du nettoyage des carrosseries de voitures, les compositions détergentes peuvent être constituées de (pourcentages en poids) :

- dioxyde de titane selon les taux mentionnés ci-dessus
- huiles silicones 0-10%
- cire 0-10%
- solvant 10-30%
- silice amorphe 0-5%
- surfactant organique non ionique, zwitterionique ou ampholytique 1-10%
- agent épaississant (gomme xanthane par exemple) 0-1%

35 Le complément de la composition est constitué d'eau déminéralisée.

Les exemples suivants illustrent l'invention, sans en limiter, toutefois, sa portée.

**EXEMPLES****Exemple 1 : synthèse d'une dispersion colloïdale de dioxyde de titane**

5

**Obtention d'un gel de dioxyde de titane**

Une solution de sulfate de titanyle issue de l'attaque à l'acide sulfurique d'illménite est hydrolysée par élévation de la température. On centrifuge la solution obtenue après hydrolyse de manière à séparer les eaux mères acides du solide qui se présente sous la forme d'un gel.

10

**Lavage du gel et dispersion**

On neutralise sous agitation ce gel par  $\text{NH}_3$  aqueux de concentration 1 M jusqu'à  $\text{pH} = 8$  et à une concentration en  $\text{TiO}_2$  de 10% en poids.

15

On réalise ensuite le lavage par une série d'opérations de centrifugation-repulpage (remise en dispersion). On effectue quatre premiers repulpages avec une solution diluée de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  de concentration  $7.10^{-2}$  M toujours à une concentration en  $\text{TiO}_2$  de 10% en poids.

20

On effectue le cinquième et dernier repulpage à  $\text{pH} = 5$  avec  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  de concentration 1 M afin de désorber  $\text{NH}_4^+$ .

Enfin, on réalise la peptisation par ajout de  $\text{HNO}_3$  de concentration 1 M jusqu'à  $\text{pH} = 1,6$  et de manière à avoir une concentration en  $\text{TiO}_2$  de 15% en poids.

25

On obtient une dispersion colloïdale de dioxyde de titane sous forme anatase, dont les colloïdes ont une taille de 40 nm et présentent une surface spécifique de 250  $\text{m}^2/\text{g}$  après séchage à 200°C.

30

**Exemple 2 : comparaison de l'activité photocatalytique d'un dioxyde de**

titane selon l'invention et d'un autre dioxyde de titane.

On réalise une solution aqueuse de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  contenant 0,05 g/l de Cr au degré d'oxydation VI. Le pH de la solution est de 5,3.

35

20 ml de cette solution sont introduits dans 3 bêchers transparents de volume 50 ml.

Le premier est irradié par une lampe de mercure de 200 W pendant 1 h.

Dans le second, on ajoute une poudre de dioxyde de titane présentant une surface spécifique après chauffage à 200°C de 9  $\text{m}^2/\text{g}$ , et une taille de particules

élémentaires de 200 nm, puis on irradie le bécher dans les mêmes conditions que le premier.

5 Dans le troisième, on ajoute du dioxyde de titane présentant une surface spécifique après chauffage à 200°C de 187 m<sup>2</sup>/g, et une taille de particules élémentaires de 35 nm, puis on irradie le bécher dans les mêmes conditions que les deux autres.

10 Après irradiation, on sépare par centrifugation le dioxyde de titane des solutions des deuxième et troisième bêchers, puis on dose dans chacune des solutions obtenues le Cr total par adsorption atomique, ainsi que le Cr (VI) par spectrométrie UV visible à 346 nm. On mesure ainsi le pourcentage de Cr(VI) réduit en Cr(III) au cours de l'irradiation.

15 Les résultats sont les suivants :

	Bécher 1	Bécher 2	Bécher 3
surface spécifique		9 m <sup>2</sup> /g	187 m <sup>2</sup> /g
% Cr(VI) réduit	0%	29,5%	100%

15

20 On constate que le dioxyde de titane possède bien une action photocatalytique : le Cr (VI) de couleur jaune est réduit en Cr (III) de couleur verte et d'autre part, on observe que le dioxyde de titane présentant la surface spécifique la plus élevée a une activité photocatalytique nettement supérieure à celle du dioxyde de titane de faible surface spécifique.

**Exemple 3 : comparaison de l'effet bactéricide d'une dispersion colloïdale de dioxyde de titane selon l'invention et d'un autre dioxyde de titane.**

25 Une souche de moisissure *S. Cerevisiae* est cultivée pendant 12 h sous condition aérobie. Les cellules obtenues sont récupérées et mises en suspension dans une solution tampon de phosphate de concentration 0,1 M et de pH = 7. La concentration des cellules est mesurée par un hémacytometre.

30 On divise cette suspension en deux suspensions.

Dans l'une, on introduit une poudre de dioxyde de titane présentant une surface spécifique de 35 m<sup>2</sup>/g après séchage à 200°C, une taille de particules élémentaires de 40 nm et commercialisée sous forme de dispersion par Nippon Aerosil Ltd sous le nom P-25

Dans l'autre, on introduit la poudre de dioxyde de titane obtenue à l'exemple 1 (après séchage) et présentant une surface spécifique de 250 m<sup>2</sup>/g et une taille de particules élémentaires de 45 nm

5 Les poudres de dioxyde de titane sont introduites de telles manière que la concentration soit de 10<sup>4</sup> cellules par mg de dioxyde de titane. Puis les mélanges sont irradiés pendant 90 min par une lampe Xénon de 300 W.

10 On mesure au bout de 60, puis 90 min le pourcentage de cellules tuées. Le comptage des cellules est fait par la méthode de comptage des colonies sur boîte de Pétri.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

	TiO <sub>2</sub> de surface spécifique 35 m <sup>2</sup> /g	TiO <sub>2</sub> de surface spécifique 250 m <sup>2</sup> /g
Pourcentage de cellules tuées		
à 60 min	50%	80%
à 90 min	70%	90%

15 On observe que le dioxyde de titane selon l'invention est bien plus efficace qu'un dioxyde de titane de plus petite surface spécifique.

**Exemple 4 : Formulation pour lavage des vitres.**

On prépare une formulation pour lavage des vitres par mélange des constituants suivants :

20	. Isopropanol	20 %
	. eau désionisée	75 %
	. PLURONIC F 48® (polyéthylène glycol oxyéthyléné)	2 %
	. dispersion colloïdale d'oxyde de titane de l'exemple 1	3 %

25	<b>Exemple 5 : Formulation pour nettoyage de carrosseries de voitures</b>
	On prépare une formulation pour nettoyage de carrosseries de voitures par mélange des constituants suivants :

30	. huile polydiméthylsiloxane (viscosité 1000 mPas. à 25° C)	5 %
	. huile polydiméthylsiloxane (viscosité 3000 mPas à 25° C)	1 %
	. cire carnauba	5 %
	. essence white spirit	15 %

	. silice amorphe TIXOSIL 38®	3 %
	. lauryl éther sulfate (3 motifs oxyéthylène)	2 %
	. alcool aliphatique en C <sub>12</sub> éthoxylé (6 motifs oxyéthylène)	3 %
	. gomme xanthane RHODOPOL 23®	0,5 %
5	. oxyde de titane de l'exemple 1	3 %
	. eau déminéralisée	62,5 %

## REVENDICATIONS

1. Composition détergente caractérisée en ce qu'elle comprend du dioxyde de titane sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 70 nm, tout particulièrement de l'ordre de 20 à 60 nm et de surface spécifique supérieure à 150 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure à 200 m<sup>2</sup>/g, tout particulièrement de l'ordre de 200 à 300 m<sup>2</sup>/g.
2. Composition détergente selon la revendication 1 caractérisée en ce que les particules élémentaires de dioxyde de titane sont présentes sous la forme d'une dispersion colloïdale.
3. Composition détergente selon la revendication 2 caractérisée en ce que la dispersion aqueuse colloïdale de dioxyde de titane présente un taux d'extrait sec compris entre 5 et 30%, de préférence compris entre 10 et 20%.
4. Composition détergente selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le taux de dioxyde de titane exprimé en sec est d'au moins 0,1% environ, de préférence de l'ordre de 0,1 à 5%, tout particulièrement de l'ordre de 0,4 à 3%.
5. Utilisation de dioxyde de titane sous forme de particules élémentaires présentant une taille inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 70 nm, tout particulièrement de l'ordre de 20 à 60 nm et une surface spécifique supérieure à 150 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure à 200 m<sup>2</sup>/g, tout particulièrement de l'ordre de 200 à 300 m<sup>2</sup>/g, comme agent bactéricide et photo-oxydant dans une composition détergente.
6. Utilisation selon la revendication 5 dans les compositions lessiviellles pour le lavage du linge .
7. Utilisation selon la revendication 5 dans les compositions détergentes pour l'entretien des surfaces dures exposées à la lumière
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisée en ce que le taux de dioxyde de titane, exprimé en sec, utilisé est d'au moins

0,1 % environ, de préférence de l'ordre de 0,1 à 5 %, tout particulièrement de l'ordre de 0,4 à 3 % en poids de ladite composition.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No  
PCT/rR 96/00073A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C11D3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 750 942 (VAN DIJK JAKOB ET AL. ) 14 June 1988 see column 2, line 1 - line 41 see claim 1 ---	1-4
A	US,A,3 758 408 (RAMACHANDRAN P. ET AL. ) 11 September 1973 see the whole document ---	1,5,6
A	US,A,4 968 446 (AHMED FAHIM U. ET AL. ) 6 November 1990 see column 6, line 28 - column 7, line 22 see claims 1-3,9 ---	1,4
A	US,A,4 557 854 (PLUEDDEMANN EDWIN P. ) 10 December 1985 see column 3, line 25 - column 4, line 21 see claims 1,2 ---	1,5,6
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 March 1996

Date of mailing of the international search report

27 03 1996

## Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

## Authorized officer

Serbetsoglou, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 96/00073

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 164 478 (NISHIO ET AL. ) 14 August 1979 see claims 1,9 ---	1,5,6
A	US,A,4 721 581 (RAMACHANDRAN PALLASSANA N. ET AL.) 26 January 1988 see column 6, line 25 - line 39 see claim 1; example 2 ---	1,5,6
A	US,A,4 561 994 (RUBIN FRED K. ET AL. ) 31 December 1985 see column 2, line 1 - line 57 see claims ---	1
A	US,A,5 094 771 (AHMED FAHIM U. ET AL. ) 10 March 1992 see column 7, line 65 - column 8, line 57 see claims 1,4,9,10 ---	1
A	US,A,5 096 608 (SMALL LEONARD E. ET AL.) 17 March 1992 see tables 2,5 see claim 1 -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/RR 96/00073

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-4750942	14-06-88	AU-B-	596432	03-05-90
		AU-B-	7527887	14-01-88
		DE-A-	3777706	30-04-92
		EP-A,B	0252708	13-01-88
		JP-B-	5088880	24-12-93
		JP-A-	63023995	01-02-88
-----				
US-A-3758408	11-09-73	AU-B-	461543	14-05-75
		AU-B-	3844572	02-08-73
		CA-A-	966033	15-04-75
-----				
US-A-4968446	06-11-90	US-A-	5084198	28-01-92
		US-A-	5209863	11-05-93
		AU-B-	2461888	11-05-89
		CA-A-	1326803	08-02-94
		EP-A-	0315024	10-05-89
		JP-A-	1230699	14-09-89
		NO-C-	173612	05-01-94
		US-A-	5205954	27-04-93
-----				
US-A-4557854	10-12-85	CA-A-	1234032	15-03-88
		DE-A-	3561068	07-01-88
		EP-A,B	0156187	02-10-85
		JP-C-	1708053	11-11-92
		JP-B-	3077239	09-12-91
		JP-A-	60206900	18-10-85
-----				
US-A-4164478	14-08-79	JP-C-	1229923	19-09-84
		JP-A-	53114807	06-10-78
		JP-B-	59001439	12-01-84
		DE-A-	2811543	21-09-78
-----				
US-A-4721581	26-01-88	NONE		
-----				
US-A-4561994	31-12-85	CA-A-	1190357	16-07-85
-----				
US-A-5094771	10-03-92	NONE		
-----				
US-A-5096608	17-03-92	US-A-	4812253	14-03-89
		US-A-	4673525	16-06-87

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No

PCT/RR 96/00073

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5096608		AU-B- 601362	13-09-90
		AU-B- 5734686	20-11-86
		AU-B- 645257	13-01-94
		AU-B- 5771090	18-10-90
		CA-A- 1331550	23-08-94
		EP-A,B 0203750	03-12-86
		FI-C- 88673	28-06-93
		GB-A,B 2175005	19-11-86
		IE-B- 58665	03-11-93
		JP-A- 62025199	03-02-87
		KR-B- 9406319	16-07-94
		US-A- 5076953	31-12-91

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar  
PCT/FR 96/00073

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C11D3/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C11D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US,A,4 750 942 (VAN DIJK JAKOB ET AL. ) 14 Juin 1988 voir colonne 2, ligne 1 - ligne 41 voir revendication 1 ---	1-4
A	US,A,3 758 408 (RAMACHANDRAN P. ET AL. ) 11 Septembre 1973 voir le document en entier ---	1,5,6
A	US,A,4 968 446 (AHMED FAHIM U. ET AL. ) 6 Novembre 1990 voir colonne 6, ligne 28 - colonne 7, ligne 22 voir revendications 1-3,9 ---	1,4

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 Mars 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27-03-1996

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Serbetsooglou, A

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 96/00073

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US,A,4 557 854 (PLUEDDEMANN EDWIN P. ) 10 Décembre 1985 voir colonne 3, ligne 25 - colonne 4, ligne 21 voir revendications 1,2 ---	1,5,6
A	US,A,4 164 478 (NISHIO ET AL. ) 14 Août 1979 voir revendications 1,9 ---	1,5,6
A	US,A,4 721 581 (RAMACHANDRAN PALLASSANA N. ET AL.) 26 Janvier 1988 voir colonne 6, ligne 25 - ligne 39 voir revendication 1; exemple 2 ---	1,5,6
A	US,A,4 561 994 (RUBIN FRED K. ET AL. ) 31 Décembre 1985 voir colonne 2, ligne 1 - ligne 57 voir revendications ---	1
A	US,A,5 094 771 (AHMED FAHIM U. ET AL. ) 10 Mars 1992 voir colonne 7, ligne 65 - colonne 8, ligne 57 voir revendications 1,4,9,10 ---	1
A	US,A,5 096 608 (SMALL LEONARD E. ET AL.) 17 Mars 1992 voir tableaux 2,5 voir revendication 1 -----	1

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

 Demand International No  
 PCT/rK 96/00073

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US-A-4750942	14-06-88	AU-B- AU-B- DE-A- EP-A,B JP-B- JP-A-	596432 7527887 3777706 0252708 5088880 63023995	03-05-90 14-01-88 30-04-92 13-01-88 24-12-93 01-02-88
US-A-3758408	11-09-73	AU-B- AU-B- CA-A-	461543 3844572 966033	14-05-75 02-08-73 15-04-75
US-A-4968446	06-11-90	US-A- US-A- AU-B- CA-A- EP-A- JP-A- NO-C- US-A-	5084198 5209863 2461888 1326803 0315024 1230699 173612 5205954	28-01-92 11-05-93 11-05-89 08-02-94 10-05-89 14-09-89 05-01-94 27-04-93
US-A-4557854	10-12-85	CA-A- DE-A- EP-A,B JP-C- JP-B- JP-A-	1234032 3561068 0156187 1708053 3077239 60206900	15-03-88 07-01-88 02-10-85 11-11-92 09-12-91 18-10-85
US-A-4164478	14-08-79	JP-C- JP-A- JP-B- DE-A-	1229923 53114807 59001439 2811543	19-09-84 06-10-78 12-01-84 21-09-78
US-A-4721581	26-01-88	AUCUN		
US-A-4561994	31-12-85	CA-A-	1190357	16-07-85
US-A-5094771	10-03-92	AUCUN		
US-A-5096608	17-03-92	US-A- US-A-	4812253 4673525	14-03-89 16-06-87

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**Demande internationale No  
PCT/rk 96/00073

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-5096608		AU-B- 601362	13-09-90
		AU-B- 5734686	20-11-86
		AU-B- 645257	13-01-94
		AU-B- 5771090	18-10-90
		CA-A- 1331550	23-08-94
		EP-A,B 0203750	03-12-86
		FI-C- 88673	28-06-93
		GB-A,B 2175005	19-11-86
		IE-B- 58665	03-11-93
		JP-A- 62025199	03-02-87
		KR-B- 9406319	16-07-94
		US-A- 5076953	31-12-91